

(51)Int.Cl.
C 0 8 L 79/00
C 0 8 G 73/00

識別記号

F I
C 0 8 L 79/00
C 0 8 : 73/00

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願平10-203670
(22)出願日 平成10年(1998)7月17日
(31)優先権主張番号 08/897943
(32)優先日 1997年7月21日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590001418
ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)
(72)発明者 ベーター アール. ドゥボルニック
アメリカ合衆国、ミシガン 48640, ミッドランド, エリザベス ストリート 917
(72)発明者 アニエス エム. ドゥルーズ ヤルーリ
アメリカ合衆国、ミシガン 48642, ミッドランド, ランカスター 3813
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

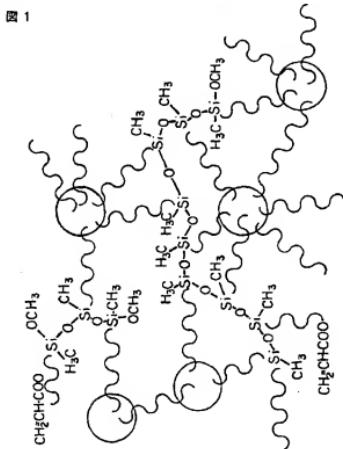
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物を含む組成物

(57)【要約】

【課題】 親水性ドメインと疎水性ドメインを有するデンドリマーを提供すること。

【解決手段】 親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物を含む組成物であって、親水性内部と反応性末端基を末端とする疎水性有機ケイ素外部とを有する半径方向に横層したコポリデンドリマーの架橋生成物を含み、前記コポリデンドリマーが溶剤の存在下で-NH₂表面基を有する親水性デンドリマーと有機ケイ素化合物とを反応させることにより調製されるものである組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物を含む組成物であって、親水性内部と反応性末端基を末端とする疎水性有機ケイ素外部とを有する半径方向に積層したコポリデンドリマーの架橋生成物を含み、前記コポリデンドリマーが溶剤の存在下で $-NH_2$ 表面基を有する親水性デンドリマーと有機ケイ素化合物とを反応させることにより調製されるものである組成物。

【請求項2】 コポリデンドリマーの反応性末端基が加水分解可能な基であり、前記コポリデンドリマーを大気水分に暴露することにより前記コポリデンドリマーは架橋して親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物を形成する、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 コポリデンドリマーが、低分子量又はオリゴマーの(i)2官能価試薬、(ii)3官能価試薬及び(iii)多官能価試薬からなる群から選ばれる架橋剤との接触により架橋されるものである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 コポリデンドリマーの疎水性有機ケイ素外部上の反応性末端基が、式： $(CH_2)_x - X - W - S_i -$ (式中、Xは反応性末端基を表し、Wは $-CH_2$ 又は $-X$ とは異なる反応性又は非反応性基であり、yは0、1又は2であり、zは1、2又は3であり、z+yは1、2又は3である)により表される部分である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 反応性末端基Xが、 $-NH_2$ 、 $-N(R, -R'SH, -HC=CH_2, -CH_2-CH=CH_2, -CH_2-CH_2-OH, -O(O)CCH_3, -NH(O)CNH_2$ 、アルコキシ及びアリールオキシからなる群から選ばれ(ただし、Rは1～6個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表し、R'は1～6個の炭素原子を有するアルキレン基又はアリーレン基を表す)、コポリデンドリマーの親水性内部がポリアミドアミン及びポリプロビレンイミンからなる群から選ばれる請求項4記載の組成物。

【請求項6】 1個より多いコポリデンドリマーが架橋して親水性及び疎水性ドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物を形成する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 コポリデンドリマーが、異なる厚さの有機ケイ素外部により取り囲まれた世代の異なるポリアミドアミン又はポリプロビレンイミンデンドリマーをそれらの内部に有する請求項1記載の組成物。

【請求項8】 デンドリマーに基づく網状構造物が $-15^{\circ}C$ 以下のガラス転移温度 T_g を有するエラストマーである請求項1記載の組成物。

【請求項9】 デンドリマーに基づく網状構造物が $-15^{\circ}C$ 以上のガラス転移温度 T_g を有する請求項1記載の組成物。

【請求項10】 親水性デンドリマーが世代0から世代10のポリアミドアミンデンドリマー又は世代0から世代5のポリプロビレンイミンデンドリマーである請求項1記載の組成物。

【請求項11】 親水性デンドリマーが $3 \sim 4100$ 個の表面基を有する請求項10記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、親液性有機ケイ素及び親水性ポリアミドアミン(PAMAM)及び/又はポリプロビレンイミン(PP1)ナノスコピックドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物、並びに半径方向に積層したコポリ(アミドアミン有機ケイ素)(PAMAMOS)及び/又はコポリ(プロビレンイミン有機ケイ素)(PP1OS)デンドリマー前駆体から調製されるケイ素含有デンドリマーに基づくエラストマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 樹枝状ポリマーは、2つの主な理由からポリマー科学分野で最も研究の関心が集まっている分野の1つである。第1に、樹枝状ポリマーは、分枝が繰り返し存在する独特の構造組織からなる樹木様巨大分子として最も確に記述される新規な巨大分子構造物を提供する。第2に、これらの新規ポリマーは、線状巨大分子、ランダムに枝分かれしている巨大分子、及び架橋した巨大分子を含む他の種類の従来のポリマー構造物では見出されていない特性を示す。この後者の分子構造上の特徴は、ポリマー材料に巨視的性質及び挙動を付与するためには重要である。

【0003】 樹枝状ポリマーのうちで、各繰り返し単位毎に1つの分枝点を有し、並みにされた正確な分子形状、大きさ及び官能価を有する球状巨大分子を表すデンドリマー特に関心が集まっている。それらの化学組成に依存して、これらの巨大分子は、ほぼ球形から楕円形の形状をとる。そのような巨大分子の大きさは、ナノスコピック粒度領域のより小さい領域に及ぶ。すなわち、そのような巨大分子の直径は、世代毎に $0.7 \sim 1.3$ nmの一定の増分で増加する1から15 nmまでに及ぶ。典型的には、この巨大分子は、ほんの数個から数千個の不活性又は反応性の表面基を含む。そのような巨大分子のある代表的な種類の例に間にし、下表1を参照することができる。

【0004】

【表1】

表1: エチレンジアミン(EDA)コアポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーの分子特性

世代	表面基の数	MW	流体力学的半径(Å)		
			SEC	DSV	SANS
0	4	517	7.6	—	—
1	8	1,430	10.5	10.1	—
2	16	3,256	14.3	14.4	—
3	32	6,909	17.8	17.5	17.8
4	64	14,215	22.4	25.0	26.4
5	128	28,826	27.2	32.9	33.5
6	256	58,048	33.7	—	43.3
7	512	116,493	40.5	—	50.6
8	1024	233,383	48.5	—	—
9	2048	467,162	57.0	—	65.1
10	4096	934,720	67.5	—	—

【0005】表1に示した流体力学的半径は、0、1モル濃度クエン酸水溶液を使用して2、7のpHで25℃で決定されたものである。各値は、線状ポリエチレンオキシド標準を対照とするサイズ排除クロマトグラフィー

(SEC)、希薄溶液粘度測定法(DSV)及び小角中性子散乱(SANS)を使用して得られたものである。

【0006】

【外1】

さらに、デンドリマーはほぼ完全な単分散性でもって得られ、重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)係数は通常1.02未満であり、分子量はほんの数千から100万以上にわたる。従って、それらの新規な構造規則性及び高い官能価のために、デンドリマーは、他の合成手段によってはこれまで達成されなかつたより複雑な超分子ナノ構造物の構型に利用可能な明確に規定されるナノスコピック構造プロックを提供する。

【0007】最初に明確に規定された対称なデンドリマー一種は図2及び3に描かれてる一般構造を有するポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーである。特に、図2はエチレンジアミン(EDA)コアを有する世代1のデンドリマーの構造を示すものであり、図3はPAMAM繰返し単位の構造を示すものである。これらのデンドリマーは、Dendritech, Incorporated(米国ミシガン州ミッドランド所在)製のSTARBURST(登録商標)で販売されている製品である。

【0008】ケイ素含有樹枝状ポリマーは、ごく最近になって益々関心が集まっている。主なケイ素含有デンドリマー種には3種の異なるものが存在する。最も広範に使用されているものは、種々の表面変性剤に対して使用されているカルボシランデンドリマー種である。それらの調製法は、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 第1400~1401頁(1992)に最初に記載された。ポリシリコキサンに基づくデンドリマーも報告されているが、それらの調製についての合成方法はあまり実際的ではない(Ookl. Akad. Nauk. SSSR, 309, 第376~380頁(1989)及びMacromolecules, 第24巻、第12号、第3469~3474頁(1991)を参照されたい)。ポリシランに基づくデンドリマー

30 は報告されているが、非常に低い世代に限ってそれらの合成が成功する(例えば、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 第34巻、第1号、第98~99頁(1995); J. Am. Chem. Soc., 第117巻、第14号、第4195~4196頁(1995); およびChemistry Letters, 第293~294頁(1995)を参照されたい)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】対照的に、本発明の特徴は、共有結合した親水性PAMAM又はPPI内部と半径方向に同一中心を有する親油性疎水性有機ケイ素外層を有するコポリデンドリマーから網状構造物を調製するところにある。親水性内部を有する疎水性デンドリマーを調製するための従来の技術では、有機ケイ素外層を含めなかつた。例えばPolymer Preprints, 第37巻、第2号、第247頁(1996)を参照されたい。

【0010】

【課題を解決するための手段】従って、親水性PAMAMが内部を構成し、有機ケイ素世代がそれらの上及び周囲に構築される本発明のPAMAM-有機ケイ素積層デンドリマー(PAMAMOS)は、不活性であり、且つ、例えば(CH_3)_n、Si-、(CH_3O)_n、(CH_3

；）、 $\text{S}\text{i}-$ 及び $(\text{CH}_2=\text{CH})$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{S}\text{i}-$ （式中、 a は1、2又は3である）のような基等の反応性官能基をデンドリマーの外面上に有するこの種のうちで最初のデンドリマーである。

【0011】本発明のデンドリマー組成物は、(i) 出発物質であるPAMAM又はPPIデンドリマー反応物の官能価；(ii) 有機ケイ素試薬による変性の完全度；及び(iii) 有機ケイ素試薬の官能価(Z)に依存して、PAMAMOS又はPPIOSデンドリマ表面上に種々の反応性の官能基を有する。PAMAM又はPPIデンドリマーの官能価は、それらの合成において使用される開始剤であるコア試薬の官能価により次世代により決定される。例えば、エチレンジアミン(EDA)が開始剤であるコア試薬として使用される場合には、アミンを末端基とするPAMAMデンドリマーの官能価は、上記表1に示されるようにある世代から次の世代に変わる毎に2倍になり、世代0における4から世代1における4096に及ぶ。完全な置換に関し、有機ケイ素誘導体化PAMAMデンドリマー(PAMAMOS)の官能基数は $Z = Z_{\text{core}} \cdot N_{\text{gen}}$ の関係式により決定される。ここで、 Z_{core} は出発PAMAMデンドリマーの官能基数であり、 N_{gen} はPAMAMOSコポリデンドリマーの調製に使用される有機ケイ素変性剤の、2又は3の分枝官能価であり、 G は有機ケイ素層の数、すなわちPAMAM内部を取り囲む世代の数である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、デンドリマーに基づく網状構造物のようより複雑なナノスコピック生成物を調製するためのケイ素含有デンドリマーの使用も提供する。そのような網状構造物は、個々のデンドリマー同士間の3次元的共有結合を形成することによって生じる。原理的には、そのような結合は、(i) 2個の隣接するデンドリマーの表面同士間で、(ii) 1つのデンドリマーの表面ともう1つのデンドリマーの内部の間で、及び(iii) 2つの隣接うデンドリマーの内部同士の間で形成される。

【0013】従って、図1に示されるように、本発明は、これらの3つの可能な場合のうちの最初の場合に関する。そのため、結合は、(i.a)相異なるが互いに反応性の官能基を有する2種のデンドリマーを反応させること、又は(i.b)特定のデンドリマーを適切な2官能価、3官能価若しくは多官能価結合体と反応させることのいずれかにより達成される。

【0014】これらの手法は両方とも純粋なPAMAMデンドリマーのみを用いて実施してきた。すなわち、より高次のデンドリマー集合体を製造するために、第1の手法によって、古典的なアミド化反応でアミン表面PAMAMデンドリマーをカルボメトキシ表面PAMAMと反応させた。例えば、米国特許第4,568,737号明細書(1986年2月)、米国特許第4,713,

975号明細書(1987年12月)、及び米国特許第4,737,550号明細書(1988年4月)を参照されたい。第2の手法を使用する場合には、カルボメトキシ表面PAMAMをエチレンジアミンと反応させ、次いでアミン表面PAMAMデンドリマーをK, PTC1と反応させ、秩序化した樹枝状多層を調製する。例えば、Polymer Journal, 第17巻、第1号、第117~132頁(1985)及びJ. Am. Chem. Soc., 第116巻、第19号、第8855~8856頁(1994)をそれぞれ参照されたい。しかしながら、得られる生成物はエラストマーではなく、むしろ室温アモルファスな固体であることに注意されたい。

【0015】さらに、「ほぼ無機ガラスから有機エラストマーの状態」にすると記述される有機ケイ素網状構造物も調製した。しかしながら、使用した前駆体はデンドリマーではなく、1個のケイ素原子、線状ジシロキサンセグメント又は環系から放射状に延びるアルコキシラン基を分子当たり12個有する低分子量多官能価分枝化合物であった。例えば、M. Michalczyk and K. G. Sharp, 29th Organosilicon Symposium, Evanston, Illinois(1996年3月22~23日)を参照されたい。

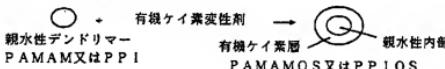
【0016】本発明は、半径方向に積層したコポリ(アミドアミン-有機ケイ素)(PAMAMOS)又はコポリ(プロビレンイミン-有機ケイ素)(PPIOS)デンドリマー前駆体から調製されるケイ素含有デンドリマーに基づく網状構造物(エラストマーを含むする)を提供する。ポリアミドアミン及びポリプロビレンイミンは親水性部分であるために、結果として得られる生成物は、共有結合した親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有する最初のケイ素含有網状構造物であり、その大きさ、形状及び相対的分布は、前駆体の合成に使用される試薬及び条件により並びにそれらを架橋させて網状構造物にする際に適用される調製条件により正確に制御される。

【0017】PAMAMOS前駆体は、官能性有機ケイ素部分により部分的に又は完全にその表面が変性されたPAMAMデンドリマーから得られる。同様な前駆体は、同様な方法でポリ(プロビレンイミン)(PPI)デンドリマーからも調製される。そのような前駆体は、"Radially Layered Copoly(amoidoamine-organosilicon) Dendrimers"と題する米国特許第5,739,218号明細書の主題である。

【0018】半径方向に不均一な分子組成を有するそのようなデンドリマーの合成は、親水性層と疎水性層の種々の組み合わせに基づく。すなわち、これらのデンドリマーにおいて組み合わされる構造単位は、(a) $[(\text{CH}_2)_3 - \text{CO}-\text{NH}- (\text{CH}_2)_3 - \text{N}]$ = のような水溶性アミドアミン繰返し構造又は $[(\text{CH}_2)_3 - \text{N}]$ = のような水溶性ポリ(プロビレンイミン)繰返し構造と、(b) 疎水性有機ケイ素構造であ

る。

【0019】この組成物は、疎水性有機ケイ素外部層を有する親水性ボリ(アミドアミン)(PAMAM)又はボリ(プロピレンイミン)(PPI)内部として組織化されている。有機ケイ素層の性質は変化する場合があり、コアの官能性、分枝の長さ及び官能性並びに各異なる層の世代、すなわちそれらの相対的厚さを含むデンド



【0022】により表される。

【0023】好ましい有機ケイ素変性剤の幾つかの例には、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ビス(ビニルジメチルシロキシ)メチルシラン、ヨードメチルジメチルビニルシラン、クロロメチルジメチルビニルシラン、及び他の(3-アクリロキシプロピル)官能シラン又は他のハロアルキル官能シランのような化合物がある。

【0024】PAMAMOSデンドリマーは、直 径が1~15 nmの範囲にわたる大きさ、1,200~1,000,000の範囲にわたる分子量を有し、共有結合した親液性(親油性、疎水性)有機ケイ素外殻に包まれた親水性内部を有する官能性の球状ナノスコピック巨大分子である。そのため、外面に反応性ケイ素官能基を有する場合には、PAMAM-有機ケイ素含有樹枝状網状構造物の調製のために、それらを使用することができる。図1を参照すると、本発明に係るそのような網状構造の概略図が示されている。

【0025】外面に存在する反応性ケイ素官能基には、 $(CH_2)_n$ 、 X 、 W 、 S 、 i 一部(式中、 X 及び W は反応性基を表し、 z は1、2又は3であり、 y は0、1又は2である)が包含される。本発明の目的に対し、例えば $-NR_1$ 、 $-NR_1$ 、メルカブト($-R'SH$)、ビニル($-HC=CH_2$)、アリル、水素、ハロゲン、アセトキシ($-O(O)CCH_3$)、ウレide及びアルコキシ又はアリールオキシ($-OR$)を包含する任意の反応性ケイ素官能基を使用することができる。ここで R は1~6個の炭素原子を有するアルキル基又はフェニル基のようなアリール基を表し、 R' は対応するアルキレン基又はアリーレン基を表す。アルコキシ基($-OR$)が最も好ましい。さらに、 W は反応性基又は無反応性基であり、 W が無反応性基である場合には、 W は $-CH_2$ 又は $-X$ と異なる。

【0026】デンドリマーに基づく網状構造物へのPAMAMOS又はPPIOSデンドリマーの架橋は、

(1) $\equiv SiCH_2=CH_2$ 、 $\equiv Si-CH_2-CH=CH_2$ 、 $\equiv Si-R-SH$ 、又は $\equiv SiH$ 表面官能化デンドリマーの場合において、ヒドロシリル化又はチオール付加のような触媒付加反応；

リマー構造物自身の構造パラメーターも変わら場合がある。

【0020】そのようなデンドリマーの一般構造及びそれらの形成は下式：

【0021】

【化1】

(2) $\equiv SiC_1$ 及び $\equiv Si-OR$ 表面官能化デンドリマーの場合において、湿気又は水による加水分解のような自己触媒反応；

(3) マイケル付加(Michael addition)のような無触媒付加反応；並びに

(4) 総合反応；
を包含する。

【0027】架橋は、小さな分子又はオリゴマーの、

(i) 2官能価試薬 A_1 、(ii) 3官能価試薬 A_x 、(iii) 多官能価試薬 A_x (x は4以上の数である)のようない種以上の添加される反応物を使用してもしくても、又は(iv)単に大気からの水分若しくは意図的に加えられた水を使用することにより行われる。代表的な A_1 、 A_2 及び A_x 試薬は、オルガノハロシラン、テトラハロシラン、オルガノシラノール、オルガノ(オルガノキシシラン)、すなわちジアルコキシシラン及びトリアルコキシシラン、オルガノ-H-シラン、オルガノアミノシラン、オルガノアシルオキシシラン、すなわちアセトキシシラン、オルガノシルセスキオキサン、ウレドイド置換シラン、ビニル置換シラン、及びアリル置換シランである。対応する有機又は有機金属化合物を使用することもできる。

【0028】得られるエラストマーは、低いガラス転移温度(T_g)並びに高い熱安定性および熱酸化安定性を示す。疊りのない非常に透明な物質である。これらの特性パラメーターの実際の値は、使用されるPAMAMデンドリマー及び有機ケイ素試薬、生成するPAMAMOS又はPPIOSデンドリマー中のそれらの相対的含有量、積み重なった外側の有機ケイ素層の数、並びに試薬 A_1 、 A_2 及び A_x の種類及び相対量に依存する。

【0029】前記エラストマーは機械的に安定である。前記エラストマーは、独特の分離及び膨潤特性を示し、不粘着性表面を有する薄いフィルムとして得られる。それらの独特の内部構造は、親油性のエラストマーに有機ケイ素マトリックス内に共有結合している正確に制御されるナノスコピックサイズの均一に分布した親水性ドメインを提供する。そのような網状構造の概略図として再び図1を参照することができる。

50 【0030】この独特の網状構造物は、本発明以前にお

いては有機ケイ素ポリマーでは有効ではなかった(i)特殊な膜の新規な調製方法、(ii)新規な種類の保護又は機能性コーティング、並びに(iii)他の有機、有機金属又は無機添加剤、すなわち金属酸化物、硫化物または塩を含む複合体を得たための新規な方法を提供する。さらなる用途として、スキンパッチデリバリーシステム(skin-patch deliverysystem)でのこれらのエラストマーの使用、多孔度が制御された材料として、吸着剤として、クロマトグラフ用途のための固定相として、また新規なパーソナルケア製品及び農芸用製品としての用途が含まれる。

[0031] 本発明は、分子内組成が劇的に異なる、すなわちそれらの表面の組成とそれらの内部の組成が劇的に異なる半径方向に積層したコポリデンドリマーからデンドリマーに基づく網状構造物を提供する。結果として得られる網状構造物は、その全体にわたってくまなく分布する親水性及び疎水性領域を含む。良く規定された共有結合した劇的に異なるドメインを有する。さらに、前記親水性ドメインの大きさ及び形状は、コポリデンドリマー前駆体の調製のために使用される適切なPAMAM又はPP1デンドリマー世代の選択により正確に制御される。一例として、PAMAMデンドリマーの適切な種類に関し、図2及び表1を参照されたい。しかしながら、一般的に、親水性デンドリマーは世代0から世代10のポリアミドアミンデンドリマーであるか又は世代0～世代5のポリプロピレンイミンデンドリマーである。前記親水性デンドリマーの分子量は350から1,000,000以上にも及ぶ。

【0032】疎水性ドメインは、親水性PAMAM又はPPI内部上に形成される有機ケイ素層の化学組成及び厚さを制御することにより調製される。従って、両方の網状構造ドメインの大きさ及び形状が制御されるため、結果として得られる網状構造物のついて予め設計された特性が可能である。その全てのドメインが大きさ及び形状の観点で等しい網状構造物を調製するために、1種のPAMAMOS又はPPIOSコポリデンドリマー前駆体が架橋反応に使用される。しかしながら、ドメインの相対的な大きさ及び形状の特定の分布パターンが望ましい場合には、有機ケイ素表面殻の厚さが異なる世代の異なるPAMAMOS又はPPIデンドリマーから調製された異なるPAMAMOS若しくはPPIOSの混合物又はこれらの2種の組み合わせが調製に使用される。

〔0033〕PAMAMOS又はPPIOSコポリデンドリマーから調製される半径方向に層積したデンドリマーに基づく網状構造物、すなわち本願明細書に記載の網状構造物は、それらの各ドメインの相対的な大きさ及び形状に依存して親水性／疎水性の独特的組み合わせを有する。既に説明したように、それらのナノ構造は、望ましい特性を達成するよう調節される。さらに、本発明の教示によると、調整された半透性、調整された透析

及び拡散挙動、調整された表面及び機械的性、調整されたガラス転移温度、並びに調整された絶縁性及び光学的性を有する、半径方向に積層したデンドリマーに基づく網状構造物が提供される。

【0 0 3 4】これらの網状構造物は、材料科学及びエレクトロニクス用のエラストマーコーティング、生体分子及び生物医学工学技術、液晶工学技術、情報を記憶することができる分子素子、分離プロセス、膜反応器(web-cane reactor)の設計、有機-無機複合材料、スキナーフィルタデリバリーシステム、多孔性が制御された材料、吸着剤、デリバリーシステム、シリコーンエラストマーの着色、クロマトグラフ用の固定相、パーソナルケア、農芸用製品、並びに電気的、電子的、光学的、光電子的装置の部材及び情報記憶装置の部材としての実際的な用途が見出されている。

【0035】半径方向に積層したコポリ(アミドアミン-
一有機ケイ素) (PAMAMOS) 又はコポリ(プロピ
レンイミン-有機ケイ素) PP1OSデンドリマー前
躯体からのデンドリマーに基づく網状構造物の調製において
、デンドリマーの構造上の組成は、2種の組成物の
量及び大きさの割合が異なるように変化させ
が能である。従って、親水性ポリアミドアミン又はポリプロピ
レンイミンデイミンの大きさは、前躯体の調製において
使用される適切なPAMAM又はPP1デンドリマーの
選択によって予め決定される。有機ケイ素ドメインの相
対的な量及び大きさは、半径方向に積層したPAM
AMOS若しくはPP1OSコポリデンドリマー前躯体
中のPAMAM若しくはPP1コアを取り囲んでる有
機ケイ素の量の数及び構造によって、又は1種若しくは數
種の架橋剤が使用される場合には架橋剤の数及び種類に
によって予め決定される。

【0036】反応してデンドリマーを形成する有機ケイ素化合物、すなわち有機ケイ素変性剤は、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメチキシラン、(3-アクリロキシプロピル)ビス(ビニルジメチルロキシ)メチルシラン、ヨードメチルジメチルビニルシラン、クロロメチルジメチルビニルシラン、並びに他の(3-アクリロキシプロピル)官能シラン又はハロアルキル官能シランのような化合物である。

存する。下記実施例において、架橋は、水又は大気中の水分を使用し、 $\equiv Si-O-CH_3$ 表面基を有するPAM AMOSデンドリマー前駆体の制御された又は制御されない加水分解により得られた。

【0038】デンドリマーと反応させるために使用することができる特定の架橋剤の例は、分子の小さな又はオリゴマーの、(i) 2官能価試薬A₁、(ii) 3官能価試薬A₂、又は(iii) 多官能価試薬A_x (xは4以上の数である)である。代表的なA₁、A₂及びA_x試薬は、オルガノハロシラン、テトラハロシラン、オルガノ(オルガノオキシシラン)、すなわちジアルコキシラン及びトリアルコキシラン、オルガノ-H-シラン、オルガノミノシラン、オルガノアルコキシラン、すなわちアセトキシラン、オルガノシリセスキオキサン、ビニル置換シラン、アリル置換シラン、及び対応する有機又は有機金属化合物である。

【0039】本発明のデンドリマーに基づく構造構造物をより詳細に例示及び説明するために以下の実施例を示す。本発明の方法は溶剤特異的ではなく、前記半径方向に積層したコポリデンドリマー前駆体を調製するのに適切な溶剤には、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホールアミド、クロロホルム、塩化メチレン及びテトラメチルウレアがある。実施例中には予備的な特性データが含まれている。

【0040】

【実施例】

実施例1

(3-アクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシランによる世代3(E3)のEDAコアPAMAMデンドリマーの変性

まず、この合成において使用される全てのガラス容器を乾燥オーブン内で一晩乾燥させ、次にまだ熱いうちに組み立てた。3つローラ底フラスコに窒素送入口、栓、及びもう1つの栓がその上端にある凝縮器を備え、排気して部分真空にし、数回の窒素-真空バージサイクルを用いて火炎乾燥させた。組み立てられたガラス容器を室温(20~25°C)に冷却した後、DRIERITE(登録商標)上に通すことにより予め乾燥させた窒素をこの装置に充填し、フラスコ上の栓を乾燥窒素の強い対向流下ではなくし、ゴム隔膜と取り替えた。この集成体内の僅かな過圧の調整ができるように凝縮器の上部にゴム風船を備え付けた。シリジンも前記オーブン内で一晩乾燥させ、そして使用するまでデシケーター内に保存した。デンドリマーは、丸底フラスコ内で高真空中で凍結乾燥させ、次に重量し(1.46 g; 0.21 mmol; -NH基1.3.5.7 mmol)、乾燥窒素下に置き、そしてフラスコにゴム隔膜を備え付けた。シリジンにより前記隔膜を通じて無水メタノール(1.4ミリリットル)を加えた。全てのデン

ドリマーが溶解したら、混合物をシリジンにより前記装置に移し入れた。この装置に、(3-アクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシラン(3.8ミリリットル; 1.6.0.9 mmol; -NH基に基づいて1.2 mmol過剉)の全量を加え、混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら24時間室温に保った。¹H-核磁気共鳴法(NMR)により粗精試料の変性度(%)を決定した。この決定のために、シリジンを用いて反応混合物から1ミリリットルの試料を採取し、隔膜及び窒素送込口を備えた2口丸底フラスコ内に入れた。真空中でメタノールを蒸発させ、0.7ミリリットルの重水素化クロロホルムCDCl₃で置換した。変性されたデンドリマーは、無水溶被中に保存された場合に安定であった。CDCl₃中での¹H-NMRを使用した分析結果は次の通りであった: 0.2 ppm (s; $\equiv Si-C(H_3)_2$) ; 0.52 ppm (m; $-C(H_2)-Si=$) ; 1.61 ppm (m; $-C(O-C(H_3)_2)-C(H_2)-C(H_3)-$) ; 2.4~3.6 ppm (PAMAMデンドリマー-プロトン) ; 3.49 ppm (s; $\equiv Si-O-C(H_2)_2$) ; 3.94 ppm (t; PAMAM-COO-C(H₂)₂) ; 4.02 ppm (t; $C(H_2)=CH-COO-C(H_2)_2$) ; 5.68~6.32 ppm (d+d x d+d; $C(H_2)=CH-COO-$)。CDCl₃中での¹³C-NMRを使用した変性されたデンドリマーについての分析結果は次の通りであった: -6.18 ppm ($\equiv Si-C(H_3)_2$) ; 8.89 ppm ($-C(H_2)-Si=$) ; 21.82 ppm ($-C(O-C(H_3)_2)-C(H_2)-C(H_3)-$) ; 32.37 ppm ($=N-C(H_2)-C(H_2)-C(O-C(H_3)_2)-$) ; 33.54 ppm ($-C(H_2)-CO-NH-$) ; 34.75 ppm ($=N-H-C(H_2)-C(H_2)-C(O-C(H_3)_2)-Si=$) ; 37.10 ppm及37.29 ppm ($-C(O-NH-C(H_2)-)-$) ; 38.76 ppm ($-C(O-NH-C(H_2)-C(H_2)-NH-C(H_2)-C(H_2)-$) ; 44.43 ppm ($-C(O-NH-C(H_2)-C(H_2)-NH-C(H_2)-C(H_2)-$) ; 48.37 ppm ($=N-H-C(H_2)-C(H_2)-C(O-C(H_3)_2)-Si=$) ; 49.54 ppm ($-C(O-NH-C(H_2)-C(H_2)-C(H_2)-C(H_2)-N=$) ; 49.89 ppm ($\equiv Si-O-C(H_2)_2$) ; 51.33 ppm ($=N-C(H_2)-C(H_2)-C(O-C(H_3)_2)-$) ; 52.20及び52.60 ppm ($=N-C(H_2)-C(H_2)-CONH-$) ; 66.31 ppm ($=N-(C(H_2))_2-COO-C(H_2)-$) ; 128.32及び130.18 ppm ($C(H_2)=CH-$) ; 172.21及び172.31 ppm ($-C(H_2)-C(H_2)-C(O-C(H_3)_2)-$ 及び $-C(O-NH-)$)、また未反応アクリレート試薬についての分析結果は次の通りであった: -6.18 ppm ($\equiv Si-C(H_3)_2$) ; 8.89 ppm ($-C(H_2)-Si=$) ; 21.82 ppm ($-C(O-C(H_3)_2)-C(H_2)-C(H_2)-Si=$) ; 49.89 ppm ($\equiv Si-O-C(H_2)_2$) ; 66.36 ppm ($C(H_2)=CH-C(O-C(H_3)_2)-$) ; 128.32及び130.18 ppm ($C(H_2)=CH-C(H_2)-$) ; 並びに165.92 ppm ($C(H_2)=CH-COO-$)。

【0041】実施例2

平均 8.4. 5 個の $\equiv Si-OCH_3$ 表面基を有する PAMAM 有機ケイ素コポリデンドリマーからのデンドリマーに基づく網状構造物の調製

その表面に平均して 8.4. 5 個の反応性メトキシ末端基を有する PAMAM 有機ケイ素コポリデンドリマー前駆体を 24 時間の反応時間で実施例 1 記載の手順により合成した。1 ミリリットルのメタノール中に 0.015mmol のデンドリマー及び 0.5mmol の (3-アクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシランを含む反応混合物 1 ミリリットルをアルミニウム皿に注ぎ入れ、アルミニウム皿により覆い、いかなるさらなる処置もとらずに屋内雰囲気暴露したまま放置した。空気からの水分との接触及び塩基性 PAMAM 内部による触媒作用で、メタノールのゆっくりとした遊離及び蒸発を伴って、硬化がゆっくりと起こった。アルミニウム皿を時々計量した。5 日後、生成した生成物を完全に収集する透明な無色フィルムの形態を得た。これは、メタノール、塩化メチレン、テトラヒドロフラン (THF)、アセトン又は水に可溶でなかった。このことは、5ng の生成物を 5 ミリリットルの溶媒に 1か月間をかけて溶解させようすることにより行った。

【0042】フィルムの熱的性質は、窒素中及び空気中の示差走査熱量測定 (DSC) 及び熱重量分析 (TGA) により決定した。DSC は、10°C/分の加熱速度で -65°C から +100°C で行った。TGA は、20°C/分の加熱速度で窒温から 1,000°C で行った。ガラス転移温度 T_g は -7°C であることが分かった。窒素中で試料は 175°C まで安定であり、それ以上の温度で 2 段階の重量損失過程が観察された。第 1 段階は 175°C で始まり、355°C で終わった。試料はその原重量の 40% を失い、その重量損失の速度は 320°C で最大であった。第 2 段階は 355°C で始まり、600°C まで続いた。全損失重量はその原重量の 4.8% であり、この重量損失の最大速度は 390°C で現われた。空気中の分解は 3 段階過程であった。第 1 段階は 180°C で始まり、300°C での重量損失の最大速度を示し、350°C で終わり、結局、全損失重量はその原重量の 21% となつた。第 2 段階は 350°C で始まり、400°C でその重量損失の最大速度を示し、565°C で終わり、全損失重量はその原重量の 35% であった。最後の第 3 分解段階は 565°C で始まり、655°C でその重量損失の最大速度を示し、780°C で終わり、全損失重量はその原重量の 20% であった。

【0043】フィルムの透水性は、図 4 及び 5 に示されるようなシリンジ通過装置を使用して決定した。そのような装置は、当該技術分野で周知であり、典型的には、シリンジフィルターを支持するための減圧フラスコを具備する。前記フィルターは、紙フィルターの間に配置され、ステンレススチール金網上に支持された膜を含む。

10

20

30

40

50

シリンジフィルターと減圧フラスコの間の連通は、減圧フラスコ上の隔膜にシリンジフィルターの針を通して確立される。

【0044】シリンジ内の 2.0 ミリリットルの水のメニスカスの下降速度を時間の関数として追った。減圧フラスコにかかる減圧が 0.3 Torr になった時に、フィルター内に含まれる膜を通過する純水の流速は 2 ミリリットル/分であり、これに対し、膜が存在しない場合に同様な装置を通過する純水の流速は 2.5 ミリリットル/分であった。

【0045】フィルムの選択透過性は、また図 4 及び 5 に示される装置を使用し、NaCl 溶液により試験した。使用した NaCl 溶液は、1 リットルの脱イオン水に 5.8478g の NaCl を溶解することにより調製した。0.10006 モル/リットルの濃度は、水 5.0 ミリリットル中にこの溶液 5 ミリリットルを含むものを 0.1N 硝酸銀溶液により滴定することにより決定した。硝酸銀溶液は、デキストリン (2 重量% デキストリン水溶液 5 ミリリットル) 及び指示体としての 5 滴の 0.2 重量% ナトリウムフルオレセイン水溶液の存在下で 0.10017 モル/リットルの濃度となるように 1.7.0174g の硝酸銀を 1 リットルの脱イオン水に溶解することにより調製した。選択透過性の決定において、まず NaCl 溶液を前記膜がない装置に通し、集められた全容量及び NaCl 含有量を決定した。定量的容量の溶液が集まるように、2 回の試行を行った。各場合において、各溶液の全容量が図 4 に示されるフィルターを通して通過した後、合計 4.5 ミリリットルの脱イオン水で装置を 3 回洗いだ。滤液と滲ぎの水を合わせたものに、5 ミリリットルのデキストリン溶液及び 5 滴のフルオレセイン指示体を加え、前述のように NaCl を滴定した。この手順に統一し、硬化したデンドリマーに基づくフィルムを図 5 に示される膜として取り付け、この硬化したデンドリマーに基づくフィルムを通じて同様な 2 回の試験を行った。両方の場合において、NaCl の流れは定量滴であり、NaCl に対してフィルムは完全に透過性であることがわかった。両方の場合において、フィルムは、試験の完了後に、フィルムに損傷はなかった。

【0046】2.71 × 10⁻³ モル/リットルの濃度のメチレンブルー水溶液を用いて選択透過性に関するもう 1 つの試験を行った。まず、青色の数滴のメチレンブルーを膜として使用した前記硬化したデンドリマーフィルムに通したが、この膜はメチレンブルーに対して完全に不透過性になつた。

【0047】実施例3

平均 9.1. 5 個の $\equiv Si-OCH_3$ 表面基を有する PAMAM 有機ケイ素コポリデンドリマーからのエラストマーデンドリマーに基づく網状構造物の調製

PAMAM デンドリマーの変性を 48 時間続けさせたことを除き、この調製手順は実施例 2 の調製手順と同様で

あつた。結果として、得られた変性されたデンドリマーは、分子当たり平均して 91.5 個の $\equiv \text{Si}-\text{OCH}_3$ 末端基を有していた。得られたエラストマーフィルムは DSC により決定した場合に -20°C の T_g を有していた。得られたエラストマーフィルムは、以下に記載する高い温度特性も有していた。窒素中で、2 段階分解過程は 180°C で始まり、その第 1 段階は 340°C まで続き、 320°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 4.0 % であった。第 2 段階は 340°C で始まり、 500°C まで続き、 390°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 4.5 % であった。空気中で、3 段階の分解過程は次の特徴を有していた。第 1 段階は 175°C で始まり、 300°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 2.2 % であった。第 2 段階は 340°C で始まり、 560°C まで続き、 430°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は原重量の 3.8 % であった。第 3 段階は 560°C で始まり、 800°C まで続き、 657°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 2.2 % であった。図 4 及び 5 に示される装置において膜として使用された場合のフィルムの透水性は、0.3 Torr の減圧を用い、0.008 ミリリットル/分であると見積もられた。

【0048】实施例4

平均 9.6 個の $\equiv S - O - CH_3$ 表面基を有する PAMA
M 有機ケイ素コポリデンドリマーからのエラストマー
ンドリマーに基づく網状構造物の調製

デンドリマーの変性を71時間の全反応時間統合させて除き、この調製手順は実施例2及び3の調製手順と同様であった。結果として、得られた変性されたデンドリマーは、分子当たり平均して9個の $\equiv S1-OCH_2-$ 基を有していた。得られたエラストマーフィルムのTgはDSCにより決定した場合に-1.8℃であった。その熱安定性及び熱酸化安定性は、実施例3のエラス

[图3]

3



ストマーフィルムに関して記載したものと同様であった。図4及び5に示される装置を使用し、0.3Torrの減圧下で、フィルムの透水性は0.004ミリリットル/分であった。

【0049】本発明のエラストマーのデンドリマーに基づく網状構造物に、ヒューズドシリカ、カーボンフラッシュ及びガラス微小気球(glass microballoon)のような充填剤；錫カルボキシレート及びチタン酸エチルのような触媒；顔料；可塑剤；接着促進剤；殺カビ剤；難燃剤；増粘剤；連鎖延長剤；加硫剤；及び酸化防止剤を含むする、シリコーンエラストマーに通常使用される添加剤を配合することができる。

【0050】さらに、前記網状構造物は、シリコーンゴム中に種々の無機成分を導入するための達成手段を提供する。これは、その有機ケイ素外部の形成前の金属、金属硫酸化物、硫化物及び／又は金属塩のような無機添加剤のPAMAM内部への分子封入(molecular encapsulation)により、又は網状構造物が形成された後の拡散により達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、円がPAMAMOS又はPP IOSデンドリマーを表しているPAMAMOSデンドリマーに基づく網状構造物の概略図である。

【図2】図2は、図1のPAMAMOSデンドリマーに基づく網状構造物を調製するために使用されるポリアミドアミンデンドリマー、特にEDAコアの世代1のデンドリマーの構造を表す図である。

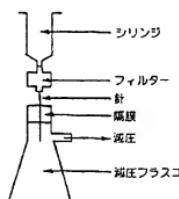
【図3】図3は、図2のEDAコアの世代1のデンドリマーのPAMAM繰返し単位の構造を示す図である。

【図4】図4は、PAMAMOSデンドリマーに基づく網状構造物の透過性を試験するための装置の絵画図である。

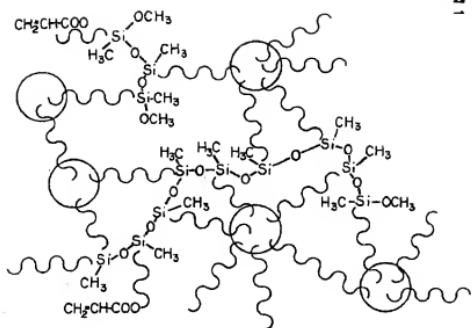
【図5】図5は、図4の装置のシリンジフィルターのより詳細な絵画図である。

[圖4]

四

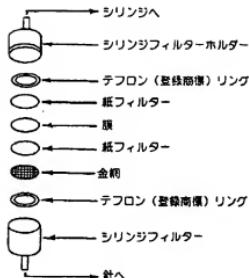


【図1】



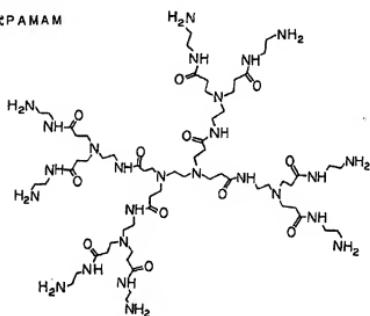
【図5】

図5



【図2】

EDAコアの第1世代PAMAM



フロントページの続き

(72)発明者 マイケル ジェイムス オーエン

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ

ドランド, ウエスト セント アンドリュ

ース 1505

(72)発明者 スーザン ピクトリア パーズ

アメリカ合衆国, ミシガン 48732, エセ

ックスビル, オールド オーチャード ナ

ンバー 3 409